

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

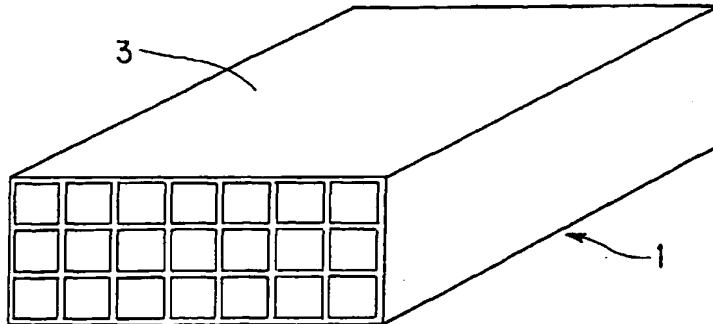
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/12687 A1

- (51) 国際特許分類: F01N 3/02, B01D 39/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06362
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 24 日 (24.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-240456 2000 年 8 月 8 日 (08.08.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野田直美 (NODA, Naomi) [JP/JP]. 山田寛治 (YAMADA, Kanji) [JP/JP]. 笠
- (74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
- [続葉有]

(54) Title: CERAMIC FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: セラミック製フィルター及びその製造方法



(57) Abstract: A ceramic filter for capturing particulates in an exhaust gas from a diesel engine, characterized in that the surface of the ceramic filter is coated with a ceramic particle layer comprising heat-resistant ceramic particles wherein the heat-resistant ceramic particles have a BET specific surface area of 300 m<sup>2</sup>/g or less. The ceramic filter allows the suppression of the erosion thereof by the ash, which remains and accumulates after captured particulates are burned, without the use of an extensive system or the like.

(57) 要約:

ディーゼル機関から排出される排ガス中のパティキュレートを捕集するためのセラミック製フィルターである。当該フィルターの表面に耐熱性セラミック粒子からなるセラミック粒子層がコーティングされ、前記耐熱性セラミック粒子のBET比表面積が300 m<sup>2</sup>/g以下である。捕集されたパティキュレート燃焼させた後に残存し蓄積する灰分によるフィルターの溶損を、大掛かりなシステム等を使用することなく、容易に抑制できる。



LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## セラミック製フィルター及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、ディーゼル機関から排出される排ガス中のパティキュレートを捕集するために使用されるセラミック製フィルターとその製造方法に関する。

## 背景技術

ディーゼル機関の排ガス中には、カーボンを主成分とする微粒子（パティキュレート）が多量に含まれている。このパティキュレートが大気中に放出されると環境汚染を引き起こすため、ディーゼル機関の排気系にパティキュレートを捕集するためのフィルターを含むパティキュレートトラップ装置を配し、排ガス中のパティキュレートを大気に放出する以前に除去する技術が存在する。

このパティキュレートトラップ装置は、その使用に伴って、捕集されたパティキュレートが次第にフィルター内に堆積して行くので、同装置の実用に際しては、フィルター内のパティキュレート堆積量が増加して排気抵抗が増大することによる機関性能の低下を防ぐ目的で、パティキュレートがある程度堆積した時点で、或いはフィルターを使用しながら連続的に、フィルターに逆洗、燃焼等の処理を施してパティキュレートを除去することにより、フィルター機能を再生させる。

しかしながら、逆洗にてパティキュレートを除去する手法には、システム全体が複雑かつ大型になるという問題点がある。一方、燃焼にてパティキュレートを除去する手法にも、パティキュレートの一部がフィルターの燃焼再生後に灰分として残留し、幾度に及ぶ或いは長期にわたる燃焼再生処理によってフィルター内に蓄積され、その後の使用時或いは燃焼再生処理時の高温下でフィルター構成材料と反応することにより、フィルター構成材料の融点未満の温度にて、フィルターを溶損に至らしめるという問題点があった。

具体的には、堆積パティキュレート中には燃料、エンジンオイル、配管部品等に由来するP、S、Ca、Na、Zn、Cr、Fe、Ni、Cu等が含まれ、これらを含む化合物及び／又は複合物が、パティキュレート燃焼後もフィルター内に灰分として残留し、上記の如き溶損を引き起こすことが問題となっていた。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されているフィルターは、前記灰分と反応し易く、問題が深刻である。

このような状況に鑑み、例えば特開平10-33923号公報には、フィルター表面にセラミック粒子層を容易に剥離するように付着させておき、セラミック粒子層に付着した灰分（アッシュ）を、排ガスの圧力等により、セラミック粒子ごとフィルターから引き剥がして除去する技術が提案されている。

また、特表平6-506138号公報には、フィルターの通路表面に皮膜を設けることにより、濾し取る物質のフィルター孔内への侵入を抑止し、フィルターの逆洗を容易にする技術が開示されている。

更に、特許第2926187号公報には、フィルター基体の少なくとも濾過側表面にフィルター層を固着したセラミックス用ガスフィルターにおいて、フィルター基体とフィルター層の気孔径を調整することにより、フィルター層の固着強度を向上させたものが開示されている。

更にまた、特開平6-198148号公報には、多孔質支持体に無機質微粒子から成る薄層を形成した無機多孔質膜の製造方法において、多孔質支持体の平均細孔径や最大気孔径、薄膜の膜厚を調整することにより、ピンホールやクラックの発生を防止する技術が開示されている。

また、特公平3-42936号公報には、ガスフィルター機能を有する耐火性3次元構造体上に担持された多孔性無機質基盤上に、バナジウム酸化物と貴金属を分散担持させた、SO<sub>2</sub>を含有するディーゼルエンジン排ガス中の微粒子状物質を選択的に低減する排ガス浄化用触媒が開示されている。

しかしながら、特開平10-33923号公報記載の技術は、セラミック粒子が排気ガスの圧力等の比較的弱い力によってフィルタ表面から剥がれるように付着されており、セラミック粒子に灰分が付着していなくても排ガス流で剥がれて

しまうので、セラミック粒子を常に供給し続ける必要がある。その結果、フィルター内に非常に早くセラミック粒子が溜まって、濾過面積が減少するとともに圧力損失が上昇してしまうため、逆洗するなどして頻繁にセラミック粒子を除去しなければならず、実使用上の利便性が著しく低下する上、大がかりな逆洗システムやセラミック粒子供給システムが必須となる。また、セラミック粒子と灰分との親和性については、何ら検討がなされていない。

また、特表平 6-506138 号公報に開示された技術は、堆積したパティキュレート逆洗することによってフィルターの再生を図ることが前提となっており、フィルター通路に形成された皮膜は、単にフィルターを構成する多孔質材料の孔内へのパティキュレートの侵入を物理的に回避しているのみである。したがって、パティキュレートの燃焼により生ずる灰分の蓄積による問題点については何ら検討されておらず、また、灰分は勿論のこと、パティキュレートと皮膜との親和性についても、何ら検討されていない。

同様に特許第 2926187 号公報記載のセラミックス用ガスフィルターも、逆洗操作による堆積パティキュレートの除去を前提としており、堆積パティキュレートの燃焼により生ずる灰分の蓄積による問題点については何ら検討されていない。例えば、このガスフィルターにおいては、フィルター層材をフィルター基体の表面に擦り込み、フィルター基体表面の一部が露出する程度の厚さとなるようにフィルター層を形成することが好ましいとされているが、そのようなフィルター層では、蓄積物とフィルター基材との直接接触を防止することができないので、堆積パティキュレートを燃焼することによって再生を図るフィルターとしては不適切である。

また、特開平 6-198148 号公報に開示された技術については、同公報の実施例中に、多孔質薄膜の調製の際のバインダー量が一水準開示されているが、ディーゼル排気用途を前提としていないため、排熱と振動、場合によっては逆洗に耐え得るように薄層の付着強度を調整することは考慮されていない。また、ディーゼル排気用途特有の灰分蓄積による問題点についても、当然検討されておらず、したがって灰分と薄層との親和性についても、何ら開示されていない。

特公平 3-42936 号公報に開示された排ガス浄化用触媒は、フィルター内に蓄積したパティキュレートを燃焼除去する目的で触媒物質を担持したものであるため、その多孔性無機質基盤は触媒担持基材として好適に設計されているが、パティキュレート燃焼後に残留する灰分との親和性については何ら考慮されていない。

本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、捕集されたパティキュレートを燃焼除去することによってフィルター機能を再生するセラミック製フィルターであって、パティキュレート燃焼後に残存し蓄積する灰分によるフィルターの溶損を、大掛かりなシステム等を使用することなく、容易に抑制できるものを提供することにある。

#### 発明の開示

本発明によれば、ディーゼル機関から排出される排ガス中のパティキュレートを捕集するためのセラミック製フィルターであって、当該フィルターに捕集されたパティキュレートを燃焼させた後に残存し蓄積する灰分と前記フィルターとの直接接触を実質的に回避できるように、前記フィルターの表面に耐熱性セラミック粒子からなるセラミック粒子層がコーティングされ、前記耐熱性セラミック粒子の BET 比表面積が  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とするセラミック製フィルター、が提供される。

また、本発明によれば、多孔質のセラミックスからなるフィルター材の表面に、少なくとも BET 比表面積が  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の耐熱性セラミック粒子とバインダーとを下式を満たす割合で含むスラリーを使用して、セラミック粒子層をコーティングすることを特徴とするセラミック製フィルターの製造方法、が提供される。

バインダー固形分量（酸化物計算） / {耐熱性セラミック粒子重量 + バインダー固形分量（酸化物計算）}  $\geq 0.02$

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例において使用したハニカム小片の斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のセラミック製フィルターにおいては、フィルターの表面にセラミック粒子層を設け、当該セラミック粒子層によって、フィルターに捕集されたパーティキュレートを燃焼させた後に残存し蓄積する灰分とフィルターとの直接接触を実質的に回避することにより、高温での灰分とフィルター材との反応及び／又は固溶に起因するフィルターの溶損を抑制する。

灰分は、セラミック粒子層の表面に付着しても、同粒子層の介在故に、直接フィルター表面に付着した場合程の圧力損失増大には到らずそのまま付着させておくことも可能であるが、より灰分とフィルターとを接触しにくくし安全率を高める、必要に応じて灰分をフィルター外へ除去できるようにする、圧力損失増大を極力抑える等の目的で、セラミック粒子層から剥がれ易くなるように、灰分と耐熱性セラミック粒子との親和性が低くなる方向に設計することが好ましい。

そこで、本発明では、セラミック粒子層を構成する耐熱性セラミック粒子のBET比表面積を $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とした。このような耐熱性セラミック粒子を用いてセラミック粒子層を構成することにより、灰分に対する耐熱性セラミック粒子の親和性が低く抑えられて、強い付着力を持つ灰分でも逆洗等により比較的容易にセラミック粒子表面から除去することが可能となる。

なお、一般にセラミック材料と固溶しやすいと言われるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が、灰分中に酸化物計算で合計で5重量%以上含まれる場合には、耐熱性セラミック粒子のBET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、更に10重量%以上含まれる場合には、 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。また、耐熱性セラミック粒子のBET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、特に灰分の組成に依らず、親和性を低く抑えることができる。

更に、ディーゼル機関排ガス処理用途の場合には、長時間の排熱被曝に対して安定であることが好ましく、具体的には、耐熱性セラミック粒子をコーティング

前の粉末状態で1000℃にて50時間熱処理した後のBET比表面積の減少率が30%以内、1100℃にて50時間熱処理した後でも50%以内に留まることが好ましい。

他方、耐熱性セラミック粒子のBET比表面積の下限については、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。BET比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、フィルター本体との馴染みが悪く、排ガス流下でセラミック粒子層が剥離する恐れがある。BET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、振動や逆洗にも耐えられ、より好ましい。

前述のとおり、本発明におけるセラミック粒子層は、灰分との親和性が低い耐熱性セラミック粒子を用いているので、セラミック粒子層に付着した灰分を当該粒子層から比較的容易に剥離させることができ、特開平10-33923号公報記載の従来技術のように、灰分除去ために、灰分をセラミック粒子ごとフィルター表面から引き剥がす必要はない。

また、当該従来技術のように、灰分をセラミック粒子ごと引き剥がすことを目論むと無駄に蓄積物が増えるので、セラミック粒子はむしろ強固にフィルター表面に付着させておくことが好ましい。セラミック粒子の剥離を最小限に抑えることにより、蓄積灰分除去のインターバルを非常に長くすることができ、実使用上の利便性が高まる。

そこで、前記特開平10-33923号公報記載の技術が、セラミック粒子層をフィルター表面から容易に剥離するように弱く付着させているのに対し、本発明においては、セラミック粒子層をフィルター表面に強固に付着させ、耐熱性セラミック粒子のフィルター表面からの剥離を極力抑えるようにしている。具体的には、フィルター材の表面へのセラミック粒子層のコーティングに、少なくともBET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の耐熱性セラミック粒子とバインダーとを下式を満たす割合で含むスラリーを使用する。

バインダー固形分量（酸化物計算）／{耐熱性セラミック粒子重量＋バインダー固形分量（酸化物計算）}  $\geq 0.02$



ここで、「バインダー固形分量（酸化物計算）」とは、バインダーを大気雰囲気中で熱処理（乾燥及び／又は焼成）した後に残留する、通常酸化物状態の固形物の重量を指す。例えば、バインダーとしてアルミナゾルを使用する場合には、アルミナゾルが熱処理工程を経て生成する  $Al_2O_3$  の重量を意味し、シリカゾルを使用する場合には、シリカゾルが同様に熱処理工程を経て生成する  $SiO_2$  の重量を意味する。

セラミック粒子層のコーティングに、少なくとも耐熱性セラミック粒子とバインダーとを上記の式を満たす割合で含むコーティング用スラリーを用いると、長時間、排ガス流に曝される実使用下で、耐熱性セラミック粒子の剥離を抑えるのに必要な付着強度が得られる。更に、セラミック粒子層のコーティングに、少なくとも BET 比表面積が  $300\text{ m}^2/\text{g}$  以下の耐熱性セラミック粒子とバインダーとを下式を満たす割合で含むコーティング用スラリーを使用すると、セラミック粒子層のフィルター本体に対する付着強度がより向上し、機関の振動や灰分の逆洗にも耐えるようになり好ましい。

バインダー固形分量（酸化物計算）／{耐熱性セラミック粒子重量＋バインダー固形分量（酸化物計算）}  $\geq 0.05$

ただし、耐熱性セラミック粒子とバインダー固形分量（酸化物計算）との合計量に対するバインダー固形分量（酸化物計算）が 25 重量％を超えると、セラミック粒子層自体が過剰に緻密化し、著しく圧力損失が増加するため、この点を考慮すると、セラミック粒子層のコーティングに、少なくとも BET 比表面積が  $300\text{ m}^2/\text{g}$  以下の耐熱性セラミック粒子とバインダーとを下式を満たす割合で含むコーティング用スラリーを使用することが、より一層好ましい。なお、実際のスラリー調製にあたっては、コート性等の都合により、耐熱性セラミック粒子、バインダーの他、必要に応じて、酸、水分等を添加してもよい。

$0.25 \geq$  バインダー固形分量（酸化物計算）／{耐熱性セラミック粒子重量＋

バインダー固形分量（酸化物計算） $\geq 0.05$

耐熱性セラミック粒子の平均粒子径は、長時間、排ガス流に曝される実使用下でフィルター本体から剥がれ難くするという観点から、 $20\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、更に $10\mu\text{m}$ 以下とすると、逆洗にも耐える付着強度が得られてより好ましい。逆に、灰分との親和性低減の観点からは、耐熱性セラミック粒子の平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

フィルターの耐熱性を向上させるため、耐熱性セラミック粒子は、フィルター材以上の融点を有する材料からなることが好ましい。絶対値としては、フィルターが堆積パティキュレートの燃焼除去による再生時に曝され得る温度を考慮し、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上、更には $1200^{\circ}\text{C}$ 以上での耐熱性を有することが好ましい。材料の具体例としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシアの他、スピネルやムライトに代表されるそれらの複合酸化物などが挙げられる。

また、灰分に対して親和性を低くするため、耐熱性セラミック粒子のSi含有量は酸化物計算で10重量%以下であることが好ましく、実質的にSiを含まない耐熱性セラミック粒子が更に好ましい。したがって、上記具体例の中でも、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、それらの複合酸化物などが、好適に用いられる。アルミナ、ジルコニアは特に親和性が低くて好ましく、更にアルミナの中では、 $\alpha$ -アルミナが最も親和性が低く好ましい。Siを含有する場合には、結晶構造的に安定な、高シリカゼオライトやクリストバライト等が好適である。

更にまた、灰分との親和性を低減するため、耐熱性セラミック粒子のアルカリ金属含有量は、酸化物計算で1重量%以下、更には、0.5重量%以下であることが好ましい。同様に、コーティング用のスラリーに使用されるバインダーのアルカリ金属含有量は、バインダーの酸化物計算による固形分量に対して、酸化物計算で5重量%以下、更には、2重量%以下であることが好ましい。なお、耐熱性セラミック粒子は、2種以上のものを適宜に組み合わせて用いてもよい。

フィルターの形態は、強度、耐久性、耐熱性等の観点から、薄い隔壁で仕切ら

れた多数の貫通孔（セル）で構成されるハニカム構造を有し、その流入側端面と排出側端面とで互い違いになるように、市松模様状にセルを目封じしたものが、ディーゼルパティキュレートフィルター（DPF）として最も好適に用いられるが、本発明はフォームやファイバー形態のものにも好適に応用できる。

前記のような市松模様状にセルを目封じしたハニカム構造のフィルターの場合、流入側に開口したセルと排出側に開口したセルの両方にセラミック粒子層がコーティングされていても構わないが、灰分は前者に蓄積されるため、前者のみにコーティングすることも、コーティングによる圧力損失上昇を最小限に抑える観点からは好ましいことである。

セラミック粒子層のコーティングについては、実質的にフィルター表面がセラミック粒子層で覆われていれば本発明の目的を果たすが、その厚さは、セル壁中央の通常最も薄い所で $2 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であると更に好ましい。セラミック粒子層の厚さが $2 \mu\text{m}$ 未満では、灰分とフィルターとの直接接触を抑止する効果が十分ではなく、また、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、圧力損失が許容範囲以上に増大して好ましくない。

セルを仕切っている隔壁の厚さは、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。隔壁の厚さが $50 \mu\text{m}$ 未満では、強度の点からも、熱容量の点からも、溶損に対して弱い。一方、 $500 \mu\text{m}$ を超えると、圧力損失が著しく増大して好ましくない。

セラミック粒子層を構成する耐熱性セラミック粒子の担持量は、 $5 \sim 250 \text{ g/cc}$ （ハニカム体積当たり）であることが好ましく、 $10 \sim 150 \text{ g/cc}$ であると更に好ましい。耐熱性セラミック粒子の担持量が $5 \text{ g/cc}$ 未満では、フィルター表面を十分に被覆することができず、逆に、 $250 \text{ g/cc}$ を超えると、セルが目詰まりする可能性が大きくなるとともに、圧力損失が許容範囲以上に増大して好ましくない。

なお、フィルターの形態が市松模様状にセルを目封じしたハニカム構造である場合において、流入側に開口したセルと排出側に開口したセルの内、前者のみにセラミック粒子層をコーティングするときには、適切なる担持量の範囲は、各々

前述の1/2となる。

適切な量の耐熱性セラミック粒子を均質にコーティングするためには、ハニカムセルのセル密度は、500セル/平方インチ(78セル/cm<sup>2</sup>)以下であることが好ましい。一方、フィルター効率の観点からは、50セル/平方インチ(7.8セル/cm<sup>2</sup>)以上であることが好ましい。

本発明のフィルターは、ディーゼル機関の排気系に装着されることから、耐熱衝撃性が高いことが好ましい。具体的には、フィルター材単独では熱膨張係数が $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、コーティング後にも $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

本発明の効果は、コージェライト、炭化珪素、リン酸ジルコニル、アルミナ、ムライト、スピネル等各種フィルター材に対して発現され、その材質を制限されないが、中でも融点が比較的低いコージェライトに対し、特に効果的である。

本発明は、高温での灰分とフィルター材との反応及び/又は固溶に起因するフィルターの溶損を抑制することを目的としており、該高温被曝のリスクはフィルターの使用中にもパティキュレート燃焼除去時にも存在するが、より高い温度が想定される後者のモードを含む、ヒーター及び/又は触媒燃焼方式のシステムに対して効果的である。中でも、パティキュレートがある程度堆積した時点でヒーター加熱等により一時に燃焼させる機能を有するシステムに対して一層効果的である。フィルターに捕集され堆積したパティキュレートを燃焼せず逆洗方式で除去するシステムの場合には、灰分が堆積し難く、燃焼熱も発生しないため、効果はあまり顕著ではない。ただし、ヒーター及び/又は触媒燃焼方式の場合にも、パティキュレートの燃焼後に残留し蓄積した灰分については、逆洗除去することも好ましい使用形態のひとつである。

システムが、触媒燃焼方式の場合、触媒成分は、別個体としてフィルターの上流側に配置されるケースもあるが、フィルター材上に配置されるケースも多くある。

後者の場合には、耐熱性セラミック粒子と触媒成分を混合してフィルター材にコーティングしてもよく、互いに層状に重ねてコーティングしてもよい。例えば

、フィルター材に先ず耐熱性セラミック粒子をコーティングし、その上に触媒成分を重ねてコーティングすることも、好ましい実施態様のひとつである。触媒成分は、触媒金属をそのまま用いてもよいが、高分散化の目的にて、通常は、高比表面積の耐熱性無機酸化物に担持して用いられる。

前述のとおり、本発明のフィルターは、多孔質のセラミックスからなるフィルター材の表面に、少なくともBET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の耐熱性セラミック粒子とバインダーとを下式を満たす割合で含むスラリーを使用して、セラミック粒子層をコーティングすることにより製造することができる。

バインダー固形分量（酸化物計算）／〔耐熱性セラミック粒子重量＋バインダー固形分量（酸化物計算）〕 $\geq 0.02$

当該製造方法において、フィルター材、耐熱性セラミック粒子、バインダー、スラリー、セラミック粒子層等の好適な要件は前述のとおりである。また、スラリーをコーティングした後の熱処理温度は、十分な耐熱性セラミック粒子の付着強度を得るため、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが好ましい。ただし、 $700^{\circ}\text{C}$ を超えると、熱的負荷が大きくなるため、それ以下とすることが好ましい。

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1～8、比較例1及び2）

ハニカム構造の流入側端面と排出側端面とで互い違いになるように、市松模様にセルを目封じした日本ガイシ製コージェライトDPF（隔壁厚さ： $17\text{ mil}$ （ $430\text{ }\mu\text{m}$ ）、セル密度： $100\text{ セル}/\text{平方インチ}$ （ $15.5\text{ セル}/\text{cm}^2$ ））の両端を除く部分から図1に示すようなハニカム小片1を切り出した。

表1に示すような各種セラミック粒子に、アルミナゾルを当該ゾルに由来する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分が全体の $10\text{ 重量}\%$ 又は $1\text{ 重量}\%$ となるように添加し、これに水を適宜加えて、セラミック粒子コーティング用スラリーを得た。得られた各スラリー

を、前記のハニカム小片1（各スラリーにつき4つずつ）にウォッシュコートし、その後600℃で1時間焼成することによって、セラミック粒子層が表面に付着したハニカム小片（以下、「コートハニカム小片」と呼ぶ。）を得た。セラミック粒子層の担持量は、セラミック粒子層の厚さがセル壁中央で平均40 $\mu$ m又は5 $\mu$ mとなるように、スラリー濃度やウォッシュコート回数などにより制御した。また、一部のコートハニカム小片については、Pd、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びCeO<sub>2</sub>で構成される触媒層を、セラミック粒子層上に重ねて形成した。また、比較用にセラミック粒子をコートしないハニカム小片も用意した（比較例2）。

DPF内に堆積する灰分の主成分のひとつであり、一般にセラミック材料と固溶しやすいことが知られているCaが、DPFに堆積した状態を模擬して、前記の各コートハニカム小片及び比較用のハニカム小片の上表面（試験面）3に、市販試薬のCaO粉末を均一に堆積させ、試験片とした。堆積量は、0.03g/cm<sup>2</sup>（試験面全体で0.18g/cm<sup>2</sup>）とした。

各試験片を電気炉にて各1時間エージングした。エージング温度は、1100℃、1200℃、1300℃及び1400℃の4水準とし、1水準につき試験片1個を用いた。エージング終了後、試験片の溶損レベルを外観より判定した。判定は、コートハニカム小片又は比較用のハニカム小片と堆積させたCaO粉末との間に反応が認められなかったものを「A」、一部反応が認められるが軽微であるものを「B」、反応が認められ試験面に小穴が発生したものを「C」、反応が認められ試験面が溶損欠落したものを「D」とした。その判定結果を表1に示す。

表 1

|       | バインダー<br>添加量 #1<br>(重量%) | セラミック粒子        |  |                                |                           | 触媒層 | 溶損レベル                             |        |        |               |
|-------|--------------------------|----------------|--|--------------------------------|---------------------------|-----|-----------------------------------|--------|--------|---------------|
|       |                          | 種              | BET<br>比表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 平均<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | アルカリ金属<br>含有量 #2<br>(重量%) |     | 粒子層<br>厚さ #3<br>( $\mu\text{m}$ ) | 1100°C | 1200°C | 1300°C 1400°C |
| 実施例 1 | 10                       | $\gamma$ -アルミナ | 150                                      | 5                              | 0.2                       | 無   | 40                                | A      | A      | B C           |
| 実施例 2 | 10                       | $\alpha$ -アルミナ | 10                                       | 5                              | 0.2                       | 無   | 40                                | A      | A      | A B           |
| 実施例 3 | 10                       | ジルコニア          | 5  | 30                             | 0.2                       | 無   | 40                                | A      | A      | A C           |
| 実施例 4 | 10                       | $\gamma$ -アルミナ | 150                                      | 1                              | 0.2                       | 無   | 40                                | A      | B      | C D           |
| 実施例 5 | 10                       | $\alpha$ -アルミナ | 10                                       | 30                             | 0.2                       | 無   | 40                                | A      | A      | A C           |
| 実施例 6 | 10                       | $\gamma$ -アルミナ | 150                                      | 5                              | 1.5                       | 無   | 40                                | A      | C      | D D           |
| 実施例 7 | 10                       | $\gamma$ -アルミナ | 150                                      | 5                              | 0.2                       | 無   | 5                                 | A      | C      | C D           |
| 比較例 8 | 10                       | $\gamma$ -アルミナ | 150                                      | 5                              | 0.2                       | 有   | 40                                | A      | A      | A B           |
| 比較例 1 | 1                        | $\gamma$ -アルミナ | 150                                      | 5                              | 0.2                       | 無   | 40                                | A      | A      | B C           |
| 比較例 2 | —                        | —              | —  | —                              | —                         | 無   | —                                 | B      | D      | D D           |

#1: 焼成後に残る  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分で表示

#2: 酸化物計算

#3: 交点間中央位置で測定

また、実施例 1 と比較例 1 については、1100℃でエージングした後、それぞれの試験片の試験面を2 kg f / c m<sup>2</sup>のエアで吹き払い、その前後の重量を測定した。この測定結果から得られた重量減少と試験片の外観より、セラミック粒子層の剥離状況を推察した。その結果を表 2 に示す。

表 2

|       | バインダー<br>添加量 #1<br>(重量%) | 1100℃で1時間エージングした後の吹き払いによる剥離状況 |                                   |
|-------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
|       |                          | 重量減少 #2<br>(g)                | 外観                                |
| 実施例 1 | 10                       | 0.17                          | 堆積させたCaO粉末が吹き払われ、セラミック粒子層は残留していた。 |
| 比較例 1 | 1                        | 0.26                          | セラミック粒子層も剥離し、試験面が露出していた。          |

#1: 焼成後に残るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分で表示

#2: 吹き払い前重量－吹き払い後重量

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、フィルター再生のためのパティキュレート燃焼除去後に残存し蓄積する灰分が、フィルター構成材料と反応することにより生じるフィルターの溶損を、大掛かりなシステム等を使用することなく、容易に抑制できる。



## 請 求 の 範 囲

1. ディーゼル機関から排出される排ガス中のパティキュレートを捕集するためのセラミック製フィルターであって、当該フィルターに捕集されたパティキュレートを燃焼させた後に残存し蓄積する灰分と前記フィルターとの直接接触を実質的に回避できるように、前記フィルターの表面に耐熱性セラミック粒子からなるセラミック粒子層がコーティングされ、前記耐熱性セラミック粒子のBET比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とするセラミック製フィルター。
2. 前記耐熱性セラミック粒子のBET比表面積が、 $5\sim100\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1記載のセラミック製フィルター。
3. 前記耐熱性セラミック粒子の平均粒子径が、 $2\sim20\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1記載のセラミック製フィルター。
4. 前記耐熱性セラミック粒子が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア及びそれらの複合酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも一種のセラミック材料からなる請求項1記載のセラミック製フィルター。
5. 前記耐熱性セラミック粒子のSi含有量が、酸化物計算で10重量%以下である請求項1記載のセラミック製フィルター。
6. 前記耐熱性セラミック粒子のアルカリ金属含有量が、酸化物計算で1重量%以下である請求項1記載のセラミック製フィルター。
7. ハニカム構造を有し、その流入側端面と排出側端面とで互い違いになるように、市松模様状にセルが目封じされた請求項1記載のセラミック製フィルター。
8. 前記セラミック粒子層の厚さが、 $2\sim100\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1記載のセラミック製フィルター。
9. セルを仕切っている隔壁の厚さが、 $50\sim500\text{ }\mu\text{m}$ である請求項7記載のセラミック製フィルター。
10. 前記セラミック粒子層を構成する耐熱性セラミック粒子の担持量が、 $5\sim250\text{ g/cc}$ （ハニカム体積当たり）である請求項7記載のセラミック製フ

フィルター。

11. ハニカムのセル密度が、50～500セル/平方インチ（7.8～78セル/cm<sup>2</sup>）である請求項7記載のセラミック製フィルター。

12. フィルター材がコーゼライトである請求項1記載のセラミック製フィルター。

13. 前記セラミック粒子層に触媒成分が混合された請求項1記載のセラミック製フィルター。

14. 前記セラミック粒子層上に触媒成分を重ねてコーティングした請求項1記載のセラミック製フィルター。

15. フィルターに捕集されたパーティキュレートを、ヒーター加熱又は触媒反応により燃焼除去する方式のシステムに使用される請求項1記載のセラミック製フィルター。

16. 多孔質のセラミックスからなるフィルター材の表面に、少なくともBET比表面積が300m<sup>2</sup>/g以下の耐熱性セラミック粒子とバインダーとを下式を満たす割合で含むスラリーを使用して、セラミック粒子層をコーティングすることを特徴とするセラミック製フィルターの製造方法。

バインダー固形分量（酸化物計算）／{耐熱性セラミック粒子重量＋バインダー固形分量（酸化物計算）} ≥ 0.02

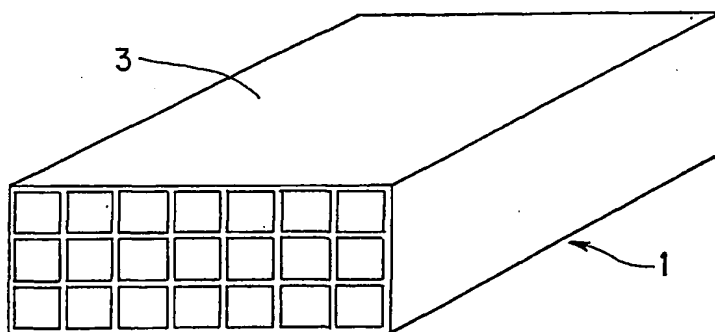
17. 前記スラリーが、少なくともBET比表面積が300m<sup>2</sup>/g以下の耐熱性セラミック粒子とバインダーとを下式を満たす割合で含む請求項16記載のセラミック製フィルターの製造方法。

0.25 ≥ バインダー固形分量（酸化物計算）／{耐熱性セラミック粒子重量＋バインダー固形分量（酸化物計算）} ≥ 0.05

18. 前記バインダーのアルカリ金属含有量が、前記バインダーの酸化物計算による固形分量に対して、酸化物計算で5重量%以下である請求項16記載のセラミック製フィルターの製造方法。

1/1

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06362

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> F01N 3/02, B01D 39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> F01N 3/02, B01D 39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.     |
|-----------|--|---------------------------|
| X         | JP 8-84911 A (Kabushiki Kaisha I C T),<br>02 April, 1996 (02.04.96),<br>column 1   | 1, 2, 4-6, 8-11,<br>13-15 |
| Y         | & EP 701859 A  | 3, 7, 12                  |
| Y         | Microfilm of the specification and drawings annexed to<br>the request of Japanese Utility Model Application<br>No. 93304/1983 (Laid-open No. 1907/1985),<br>(Nissan Motor Co., Ltd.),<br>09 January, 1985 (09.01.85),<br>page 1 (Family: none) | 1-18                      |
| Y         | JP 10-45412 A (Sumitomo Chemical Company, Limited),<br>17 February, 1998 (17.02.98),<br>column 1, lines 2 to 8; column 2, lines 40 to 43<br>(Family: none)   | 1-3                       |
| Y         | JP 9-220423 A (Nippon Soken Inc.),<br>26 August, 1997 (26.08.97),<br>column 5, lines 37 to 39 (Family: none)   | 16-18                     |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 October, 2001 (16.10.01)

Date of mailing of the international search report  
23 October, 2001 (23.10.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06362

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 2000-136716 A (Fujitsu Giken Kogyo K.K.),<br>16 May, 2000 (16.05.00),<br>column 4, lines 5 to 10 (Family: none) | 16-18                 |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/06362

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F01N 3/02  
B01D 39/20

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F01N 3/02  
B01D 39/20

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号         |
|-----------------|---|--------------------------|
| X               | J P 8-84911 A (株式会社アイシーディー), 2. 4<br>月. 1996 (02. 04. 96), 第1欄  | 1, 2, 4-6, 8-11<br>13-15 |
| Y               | &EP 701859 A  | 3, 7, 12                 |
| Y               | 日本国実用新案登録出願58-93304号 (日本国実用新案登録<br>出願公開60-1907号) の願書に添付した明細書及び図面の内<br>容を撮影したマイクロフィルム (日産自動車株式会社), 9. 1<br>月. 1985 (09. 01. 85), 第1頁 (ファミリーなし) | 1-18                     |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 10. 01

国際調査報告の発送日

23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

3 T 9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

| C (続き) 関連すると認められる文献 |  |                  |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                   | J P 10-45412 A (住友化学工業株式会社), 17. 2月. 1998 (17. 02. 98), 第1欄, 第2-8行, 第2欄, 第40-43行 (ファミリーなし) | 1-3              |
| Y                   | J P 9-220423 A (株式会社日本自動車部品総合研究所), 26. 8月. 1997 (26. 08. 97), 第5欄, 第37-39行 (ファミリーなし)       | 16-18            |
| Y                   | J P 2000-136716 A (藤壺技研工業株式会社), 16. 5月. 2000 (16. 05. 00), 第4欄, 第5-10行 (ファミリーなし)           | 16-18            |